

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-288416

(43)Date of publication of application : 16.10.2001

(51)Int.Cl.

C09D201/00

C09D 5/22

C09D 11/00

H05B 33/10

H05B 33/14

(21)Application number : 2000-105995

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 07.04.2000

(72)Inventor : SEKI SHUNICHI
MORII KATSUYUKI

(54) COATING LIQUID COMPOSITION, METHOD FOR FORMING THIN FILM AND THIN FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coating liquid composition permitting a functional material to form in a thin film a highly dispersed isotropic state closer to a solution state without detriment to its functions in a method for forming a functional thin film, and to provide a thin film-forming method using the same, thin film and a fine structure.

SOLUTION: A thin film is formed by a spin coating method or an ink jet method using a coating liquid (ink) composition comprising a functional material dissolved or dispersed in at least two organic solvents comprising a liquid solvent and a solid solvent soluble in the liquid solvent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2001-288416

(P 2001-288416 A)

(43) 公開日 平成13年10月16日 (2001.10.16)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト (参考)
C 0 9 D	201/00	C 0 9 D	201/00
	5/22		5/22
	11/00		11/00
H 0 5 B	33/10	H 0 5 B	33/10
	33/14		33/14
	審査請求 未請求 請求項の数 1 2		A
			(全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-105995 (P2000-105995)

(22) 出願日 平成12年4月7日 (2000. 4. 7)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 関 俊一

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコー

エプソン株式会社内

(72) 発明者 森井 克行

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコー

エプソン株式会社内

(74) 代理人 100095728

弁理士 上柳 雅誉 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗布液組成物、薄膜形成方法および薄膜

(57) 【要約】

【課題】 機能性薄膜の形成方法において、機能材料が該材料の機能を損なうことなく、より溶液状態に近い高分散な等方的状態を薄膜の中で形成し得るための、塗布液組成物、それを用いた薄膜形成方法ならびに薄膜、微細構造体を提供する。

【解決手段】 機能性材料を、液体溶媒と該液体溶媒に可溶性固体溶媒からなる、少なくとも2つ以上の有機溶媒に溶解または分散させてなる塗布液（インク）組成物を用い、スピンコート法またはインクジェット法により薄膜を形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】機能材料を溶解または分散させるのに用いる溶媒が、液体溶媒と該液体溶媒に可溶性固体溶媒からなる、少なくとも2つ以上の有機溶媒である塗布液組成物。

【請求項2】前記固体溶媒の濃度が0.1～10% (wt/vol)であることを特徴とする請求項1記載の塗布液組成物。

【請求項3】前記2つ以上の有機溶媒が同族体からなることを特徴とする請求項1または2記載の塗布液組成物。

【請求項4】前記同族体が、トルエン、キシレン、メシチレン（トリメチルベンゼン）、テトラメチルベンゼン類からなる群より選ばれるベンゼン誘導体である請求項3記載の塗布液組成物。

【請求項5】前記有機溶媒が異性体を含むことを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の塗布液組成物。

【請求項6】前記異性体がテトラメチルベンゼンであり、1,2,3,4-テトラメチルベンゼンと1,2,4,5-テトラメチルベンゼンの異性体を含むことを特徴とする請求項5記載の塗布液組成物。

【請求項7】前記機能材料として有機EL材料を含むことを特徴とする請求項1ないし6のいずれかに記載の塗布液組成物。

【請求項8】請求項1ないし7のいずれかに記載の塗布液組成物をもちいて、薄膜形成することを特徴とする請求項9記載の薄膜形成方法。

【請求項9】請求項1ないし7のいずれかに記載の塗布液組成物をパターン塗布し、薄膜形成することを特徴とする薄膜形成方法。

【請求項10】前記パターン塗布をインクジェットプリンティング法により行うことを特徴とする薄膜形成方法。

【請求項11】請求項8ないし10のいずれかに記載の方法で形成されたことを特徴とする薄膜。

【請求項12】請求項8ないし10のいずれかに記載の方法で形成された薄膜が有機EL薄膜である薄膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基板上における薄膜形成に用いる塗布液組成物、薄膜形成方法ならびに薄膜に関するものであり、特に、電子デバイス、表示用デバイスなどの薄膜デバイス、さらにそのパターンが形成されてなる微細構造体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、溶液から薄膜を形成する方法としては、スピコート法、ブレード法、キャスト法、ディッピング法等が知られている。これらの塗布には通常、材料である溶質を溶媒に溶かしたもの、或いは材料と分

散媒となる材料を共通溶媒に溶かしたものをを用いる。

【0003】また、これらの薄膜のパターンニング方法としては、フォトリソグラフィーによる方法が一般的であるが、低コスト、廃液削減、材料省利用ならびに工程の簡便さという点で、インクジェット方式によるパターン薄膜形成が注目を集めている。

【0004】インクジェット方式による機能性薄膜の形成としては、カラーフィルター（特開平9-329706、特開平11-202114）、有機エレクトロルミネッセンス（本明細書ではエレクトロルミネッセンスをELと記す）カラーパネル（特開平7-235378、特開平10-12377、特開平10-153967、特開平11-40358、特開平11-54270、特開平11-339957）への応用が報告されている。これらに用いるインク組成物としては、カラーフィルターの場合、顔料の分散性を高めるために、樹脂、界面活性剤等を組成物として加えている（特開平7-216276、特開平9-132740）。

【0005】一方、有機EL素子については、蛍光色素を含むインク組成物を分散媒膜となるキャリア輸送性膜上に塗布、加熱により分散させ再結合領域（発光層）を形成することが報告されている（特開平7-235378）。また上記先行例では、再結合領域となる層として多孔質シリコン等の高分子ゲルも適用している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従来の製膜方法では、膜化までに通常通りの気-液変化を経るために、より溶液状態に近い高分散な等方的状態を薄膜の中で形成し得ることは難しかった。

【0007】インクジェット法による薄膜形成においては、カラーフィルターの場合、分散剤を加えてもフィルター能を損なうことはないが、有機EL素子やその他、電子デバイスなどの機能材料薄膜を形成する場合には、添加物がかえってその機能を損なう恐れがあった。

【0008】そこで、本発明は、上記問題点に鑑みてなされたもので、その課題とするところは、機能材料が該材料の機能を損なうことなく、より溶液状態に近い高分散な等方的状態を薄膜の中で形成し得るための、塗布液組成物ならびにそれを用いた薄膜形成方法ならびに薄膜、微細構造体を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】これらの課題は下記

(1)～(12)の本発明によって達成される。

(1) 機能材料を溶解または分散させるのに用いる溶媒が、液体溶媒と該液体溶媒に可溶性固体溶媒からなる、少なくとも2つ以上の有機溶媒であることを特徴とする塗布液組成物。尚、本発明において、固体溶媒とは、常温で液相状態を示す溶媒である。

【0010】上記組成によれば、機能材料が該材料の機能を損なうことなく、より溶液状態に近い高分散な等方

的状態を薄膜の中で実現し得る、塗布液組成物を提供することができる。

【0011】(2) 上記(1)において、前記固体溶媒の濃度が0.1~10% (wt/vol)であることを特徴とする塗布液組成物。

【0012】上記組成によれば、機能材料が、より溶液状態に近い高分散な等方的状態を薄膜の中で実現し得る塗布液組成物を提供することができる。さらに、インクジェット方式による塗布液組成物の吐出においても安定吐出が可能となる。

【0013】(3) 上記(1)又は(2)において、前記2つ以上の有機溶媒が、同族体からなることを特徴とする塗布液組成物。

【0014】上記組成によれば、固体溶媒は液体溶媒に可溶であり、機能材料が該材料の機能を損なうことなく、より溶液状態に近い高分散な等方的状態を薄膜の中で実現し得る塗布液組成物を提供することができる。

【0015】(4) 上記(3)において、前記同族体が、トルエン、キシレン、メシチレン(トリメチルベンゼン)、テトラメチルベンゼン類からなる群より選ばれたベンゼン誘導体であることを特徴とする塗布液組成物。

【0016】上記組成によれば、固体溶媒は液体溶媒に可溶であり、機能材料として、非極性あるいは、極性の低い材料を用いることができ、かつ該機能を損なうことなく、より溶液状態に近い高分散な等方的状態を薄膜の中で実現し得る塗布液組成物を提供することができる。

【0017】(5) 上記(1)ないし(4)のいずれかにおいて、前記溶媒が異性体を含むことを特徴とする塗布液組成物。

【0018】上記組成によれば、固体溶媒は液体溶媒に可溶であり、機能材料が該材料の機能を損なうことなく、より溶液状態に近い高分散な等方的状態を薄膜の中で実現し得る塗布液組成物を提供することができる。

【0019】(6) 上記(5)において、前記異性体がテトラメチルベンゼンであり、1, 2, 3, 4-テトラメチルベンゼンと1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼンの異性体を含むことを特徴とする塗布液組成物。

【0020】上記組成によれば、特にインクジェット法による安定な吐出が可能となり、かつ機能材料が該材料の機能を損なうことなく、より溶液状態に近い高分散な等方的状態を薄膜の中で実現した薄膜の微細パターンニングが可能な塗布液(インク)組成物を提供することができる。

【0021】(7) 上記(1)ないし(7)のいずれかにおいて、機能材料として有機EL材料を含むことを特徴とする塗布液組成物。

【0022】上記組成によれば、有機EL(発光)材料が膜中で、より溶液状態に近い高分散な等方的状態を薄膜の中で実現でき、高効率の有機EL素子を得るための

塗布液組成物を提供することができる。また、インクジェット法によるパターンニングによりカラー化が可能な塗布液(インク)組成物を提供することができる。

【0023】(8) 上記(1)ないし(7)のいずれかの塗布液組成物を用いて薄膜形成することを特徴とする薄膜形成方法。

【0024】上記方法により、機能材料が膜中で、より溶液状態に近い高分散な等方的状態を薄膜の中で実現した薄膜を形成することができる。

10 【0025】(9) 上記(1)ないし(7)のいずれかの塗布液組成物をパターン塗布して薄膜形成することを特徴とする薄膜形成方法。

【0026】上記方法により、機能材料が膜中で、より溶液状態に近い高分散な等方的状態を薄膜の中で実現した薄膜をパターン形成することができる。

【0027】(10) 上記(9)において、パターン塗布をインクジェットプリンティング法により行うことを特徴とする薄膜の形成方法。

20 【0028】上記方法により、機能材料が膜中で、より溶液状態に近い高分散な等方的状態を薄膜の中で実現した薄膜を低コストで簡便に微細パターン形成することができる。

【0029】(11) 上記(8)ないし(10)のいずれかの方法で形成されたことを特徴とする薄膜。

【0030】上記方法で形成することにより、機能材料が膜中で、より溶液状態に近い高分散な等方的状態を薄膜の中で実現した薄膜およびそれらがパターン形成された薄膜を得ることができる。

30 【0031】(12) 上記(8)ないし(10)のいずれかの方法で形成された薄膜が有機EL薄膜であることを特徴とする薄膜。

【0032】上記方法で形成された有機EL薄膜は、高効率素子であり、インクジェット法をもちいた場合には、有機EL素子のカラー化が可能となる。

【0033】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

【0034】＜塗布液組成物＞塗布液組成物は、薄膜を形成する機能材料とそれを溶解する、または分散する溶媒からなる。

【0035】機能性材料としては、導電性、絶縁性、強誘電体、半導体材料等、電子デバイスを構成する薄膜材料、あるいはそれらの前駆体など、溶媒に溶解、分散できるものであれば特に限定されるものではない。好ましくは、溶解性、分子量等の異なる機能材料を多種混合して(あるいはドープして)用い、機能分子の薄膜中での高分散状態、あるいは分散状態の制御、が必要とされる材料に適用される。上記材料としては、有機EL発光材料、電荷移動錯体、非線型光学材料、強誘電体材料、半導体材料等が挙げられる。

【0036】上記材料をより溶液に近い高分散な状態で薄膜化するためには、塗布液組成物において、機能材料を溶解または分散させるのに用いる溶媒が、液体溶媒と該液体溶媒に可溶な固体溶媒からなる、少なくとも2つ以上の有機溶媒からなることが好ましい。該固体溶媒が液体溶媒に可溶であり、液体溶媒に近い性質を持つことで、これらが同族体、特に異性体であることが特に好ましい。

【0037】室温で、液体と固体の異性体をもつ溶剤として、テトラメチルベンゼン、トルイジンなどが挙げられる。1, 2, 3, 4-テトラメチルベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラメチルベンゼンは室温で液体、1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼンは固体である。o-トルイジン、m-トルイジンは室温で液体、p-トルイジンは固体である。

【0038】同族体の組み合わせとしては、トルエン、キシレン、メシチレン等と1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼンを含む場合が挙げられる。

【0039】インクジェット方式に用いる塗布液（インク）組成物の場合は、インクジェットヘッドノズルでの、乾燥による飛行曲がりや、詰まりを防ぎ、安定吐出を実現するためには、上記溶媒の少なくとも一つ以上は、蒸気圧の低い溶媒を含むことが望ましい。室温での蒸気圧としては、10mmHg以下であることが好ましい。

【0040】固体溶媒の濃度としては、0.01から10%（wt/vol）であることが好ましい。10%を超えるような高濃度では、増粘や、ノズルでの固形分の析出が起りやすくなる。

【0041】＜薄膜形成方法＞上記塗布液組成物を用いた薄膜形成方法としては、スピンコート法、ディッピング法、キャスト法、ブレード法等のいずれの方法も適用

発光層(赤)塗布液組成物

組成物	材料名	含有量
発光材料	ポリジオクチルフルオレン(化合物1)	1.568 g
	ペリレン染料	0.032 g
溶媒	キシレン	100 ml
	1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼン	5 g

【0047】上記塗布液組成物を正孔注入／輸送層上にスピンコートし、さらに陰極として、LiFを2nm、Caを20nm、Alを200nm蒸着で形成、最後にエポキシ樹脂により封止を行い、素子(1)を作製した。

【0048】比較として、表1における1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼンを含まない発光層用塗布液組成物を調製し、その他は上記同様の条件で、素子(2)を作製した。

【0049】図1に素子(1), (2)の発光輝度を比較したものを示す。同じ電圧に対し、素子(1)の方が

できる。

【0042】所望の機能性薄膜パターンを形成する方法としては、低コスト、廃液削減、材料省利用ならびに工程の簡便さという点で、インクジェット方式によるパターン薄膜形成が好ましい。上記塗布液組成物をインクジェットヘッドから吐出し、基板上の所望の場所にパターン塗布する方法である。塗布しながら、或いは塗布後、自然乾燥、ガスフロー乾燥、加熱あるいは、減圧または加圧と加熱を組み合わせることにより薄膜を形成する。

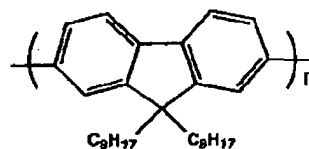
【0043】

【実施例】以下、本発明を更に有機EL素子を例にとり、具体的な実施例によって説明するが、本発明はこれら実施例に制限されるものではない。

【0044】（実施例1）透明電極としてITOをパターン形成したガラス基板に酸素プラズマ処理を行い、続けてバイエル社製パイトロンPをスピンコートし、200℃、10分の熱処理により正孔注入／輸送層を形成した。構造式

【0045】

【化1】



化合物1

であらわされる発光ポリマーであるポリジオクチルフルオレンとペリレン染料（赤色発光色素）を含む赤色発光層用塗布液組成物（下記表1に示す処方）を調製した。

【0046】

【表1】

高い輝度を示す、発光特性の優れた有機EL素子が得られた。室温で固体である1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼンを含む塗布液組成物から形成した膜の方が、赤色発光を担うペリレン色素が高分散され、効率よく赤色発光が得られた。

【0050】（実施例2）正孔注入／輸送層用インク組成物として表2、赤色発光層用インク組成物として表3に、示す処方のものをそれぞれ調製した。

【0051】

【表2】

正孔注入／輸送層用インク組成物

組成物	材料名	含有量 (wt%)
正孔注入／輸送材料	バイロンP	10
溶媒	水	50
	メタノール	5
	イソプロピルアルコール	5
	1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン	30

【0052】

* * 【表3】

発光層(赤)インク組成物

組成物	材料名	含有量
発光材料	化合物1	0.98 g
	ペリレン染料	0.02 g
溶媒	1, 2, 3, 4-テトラメチルベンゼン	100 ml
	1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼン	5 g

【0053】インクジェット法による有機EL素子形成に用いた基板および素子形成工程を図2～7に示す。

【0054】本工程図では一画素のみを示しているが、図2に示すように、これらの画素が70.5μmピッチで配置されている。ITO11がパターンニングされたガラス基板10上にバンクをフォトリソグラフィにより、ポリイミド13およびSiO₂12の積層で形成したものもある。バンク径(SiO₂の開口径)は28μm、高さが2μmである。ポリイミドバンク最上部での開口は32μmである。

【0055】正孔注入／輸送材料インク組成物を塗布する前に、大気圧プラズマ処理によりポリイミドバンク13を撥インク処理した。大気圧プラズマ処理の条件は、大気圧下で、パワー300W、電極-基板間距離1m、酸素プラズマ処理では、酸素ガス流量80ccm、ヘリウムガス流量10SLM、テーブル搬送速度10mm/sで行い、続けてCF₄プラズマ処理では、CF₄ガス流量100ccm、ヘリウムガス流量10SLM、テーブル搬送速度5mm/sで行った。

【0056】基板の表面処理後、表2に示した正孔注入／輸送層用インク組成物15を、図3及び図4に示すようにインクジェットプリント装置のヘッド14(エプソン社製MJ-930C)から15p1吐出しパターン塗布した。真空中(1torr)、室温、20分という条件で溶媒を除去し、その後、大気中、200℃(ホットプレート上)、10分の熱処理により正孔注入／輸送層16を形成した(図5)。

【0057】次に、図6に示すように表3に示した赤色発光層用インク組成物17をインクジェットプリント装置のヘッド14(エプソン社製MJ-930C)から、窒素フローしながら20p1吐出しパターン塗布し、図7に示すように赤色発光層18を形成した。

【0058】実施例1と同じ条件で、陰極を形成、封止を行い素子(3)を形成した。

【0059】発光層用インク組成物(表3)において、1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼンを含まないものを用い、その他は同じ条件で素子(4)を形成した。

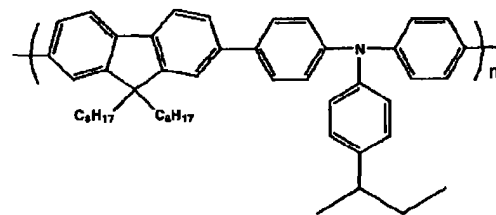
【0060】図8に、発光輝度を比較したものを示す。実施例1同様に、固体である1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼンを含むインク組成物を用いた場合の方が、赤色発光を担うペリレン色素が高分散され、特性の優れた素子を得ることができた。

【0061】また、上記インク組成物(表2)において、ペリレン染料を含まない(化合物1のみの)組成物を調製し、同条件で素子を作製した場合、高輝度の青色発光素子を得ることができた。

【0062】(実施例3)化合物1に加え、化合物2、化合物3

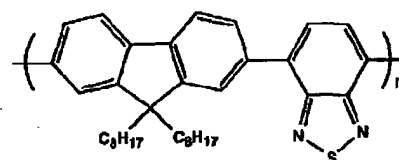
【0063】

【化2】



化合物2

【化3】



化合物3

を含む、3種類の高分子材料を用いて、緑色発光層用塗布液（インク）組成物（下記表4に示す処方）を調製した。

【0064】

【表4】

発光層(緑)インク組成物

組成物	材料名	含有量
発光材料	化合物1	0.76 g
	化合物2	0.20 g
	化合物3	0.04 g
溶媒	1, 2, 3, 4-テトラメチルベンゼン	100 ml
	1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼン	5 g

【0065】インク組成物（表4）をインクジェット法でパターン塗布して、実施例2同様の条件で緑発光素子（5）を作製した。また、表4において、1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼンを含まないインク組成物を用いて、素子（6）を作製した。

【0066】実施例1, 2同様に、固体である1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼンを含むインク組成物を用いた素子（5）の方が、緑色発光を担う化合物3が高分散され、高い輝度が得られた。

【0067】また、図9に、電圧－電流特性を比較したものを示す。素子（5）の方が電流量が少なく、高効率の優れた素子であった。

【0068】さらにこれまで示した3種類（青、赤、緑）の各インク組成物をインクジェット法により打ち分けてパターン形成すれば、高輝度のカラー有機EL素子の作製が可能となる。

【0069】（実施例4）塗布法によるITO膜の形成に用いられるITO塗布液（キシレン溶液）に1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼンを10%（wt/vol）になるように加え、ITO塗布液組成物を調製した。

【0070】上記塗布液組成物をガラス基板上にスピコートで製膜した。続けて、ホットプレート上150℃、10分乾燥し、窒素／水素混合雰囲気下（97：3、vol）で500、90分のアニール処理によりITO膜を形成した。

【0071】シート抵抗を測定したところ、1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼン無添加の塗布液を用いて同条件で形成したITO膜の2/3ほどの抵抗値を得ることが出来た。インジウム有機化合物と錫有機化合物が製膜時に高分散されていることが低抵抗化に効いていると考えられる。

【0072】

【発明の効果】以上述べたように本発明によれば、機能性薄膜を形成するための塗布液組成物において、溶媒として、液体溶媒と該溶媒に可溶な固体溶媒の、少なくとも

も二つ以上の溶媒を含む塗布液組成物を用いることにより、機能性材料の薄膜中でのより溶液状態に近い高分散な等方的状態を実現し、高機能薄膜を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例で形成した有機EL素子の電圧－発光輝度特性を比較した図。

【図2】本発明の実施例にかかる有機EL素子の製造工程を示す断面図。

【図3】本発明の実施例にかかる有機EL素子の製造工程を示す断面図。

【図4】本発明の実施例にかかる有機EL素子の製造工程を示す断面図。

【図5】本発明の実施例にかかる有機EL素子の製造工程を示す断面図。

【図6】本発明の実施例にかかる有機EL素子の製造工程を示す断面図。

【図7】本発明の実施例にかかる有機EL素子の製造工程を示す断面図。

【図8】本発明の実施例で形成した有機EL素子の電圧－発光輝度特性を比較した図。

【図9】本発明の実施例で形成した有機EL素子の電圧－電流特性を比較した図。

【符号の説明】

10. ガラス基板

11. 透明電極ITO

12. SiO₂バンク

13. 有機物（ポリイミド）バンク

14. インクジェットヘッド

15. 正孔注入／輸送用インク組成物

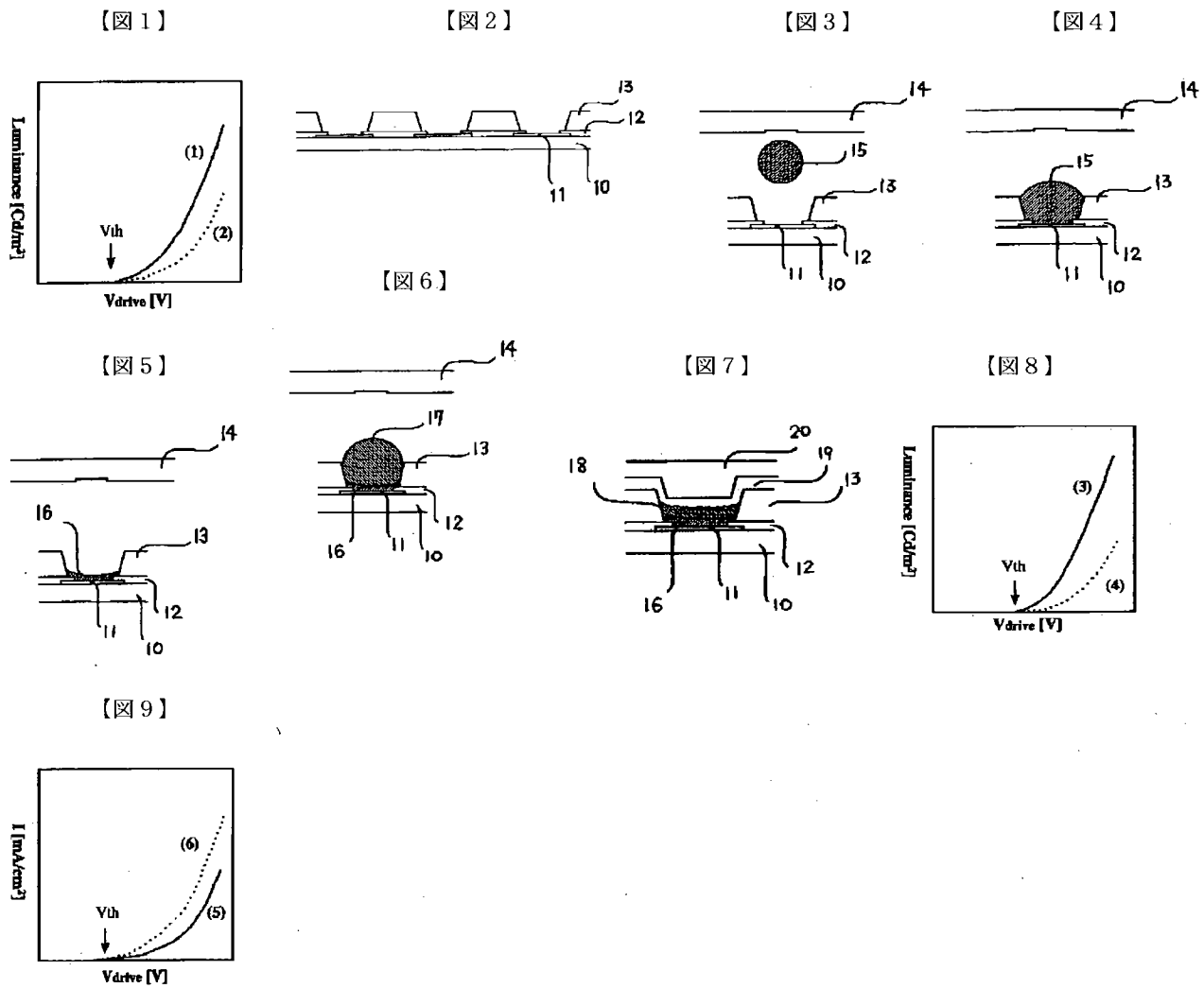
16. 正孔注入／輸送層

17. 赤色発光層用インク組成物

18. 赤色発光層

19. 陰極

20. 封止層



フロントページの続き

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB04 AB18 BA06 CA01
 CB01 DA01 DB03 EB00 FA01
 4J038 CR071 EA011 JA65 KA06
 NA19 PB09
 4J039 AD23 BE12 EA27 GA16 GA24